

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Reference (1)

(11)Publication number : 60-044053

(43)Date of publication of application : 08.03.1985

(51)Int.Cl.

B01J 35/00  
 B01J 37/02  
 // B01J 19/12  
 B01J 21/06  
 B01J 23/40  
 C01B 3/04

(21)Application number : 58-150983

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 19.08.1983

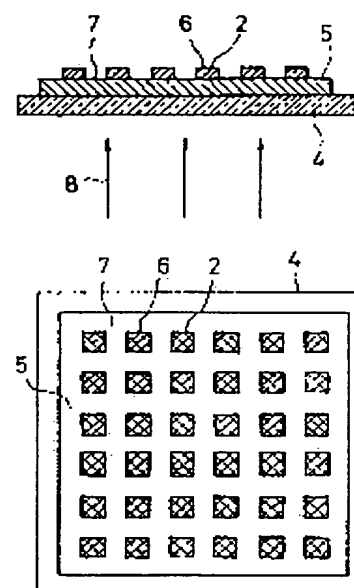
(72)Inventor : NAKANISHI HIROSHI  
 NAKAYAMA TOSHIO

## (54) PHOTO-REACTIVE MEMBRANE LIKE CATALYST

## (57)Abstract:

PURPOSE: To contrive to enhance reaction efficiency by allotting respective functions, by separating the surface of a semiconductive membrane generating chemical reaction based on light energy into a reductive reaction site and an oxidative reaction site.

CONSTITUTION: A photo-reactive semiconductive membrane 5 generating redox reaction in the coexistence of a reactive component is provided to the surface of a light pervious substrate 4 transparent to visible light and/or ultraviolet rays 8. A large number of reduction promoting catalytic metals (e.g., platinum, palladium or nickel) 2 are provided to a part of the surface of said membrane 5 to be used as reduction sites 6. In this case, the semiconductive membrane 5 of the other parts is exposed or an oxidation promoting catalyst (e.g., tellurium dioxide) is provided thereto and these parts are used as oxidation sites 7. Various functions are allotted on this catalyst and enhanced in reaction efficiency to a large extent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-44053

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)3月8日

B 01 J 35/00  
 37/02  
 // B 01 J 19/12  
 21/06  
 23/40  
 C 01 B 3/04

7624-4G  
 7624-4G  
 6542-4G  
 7202-4G  
 7624-4G  
 7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 光反応性薄膜状触媒

⑭ 特 願 昭58-150983

⑮ 出 願 昭58(1983)8月19日

⑯ 発 明 者 中 西 博 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合  
 研究所内

⑯ 発 明 者 中 山 俊 夫 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合  
 研究所内

⑰ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

⑱ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光反応性薄膜状触媒

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基板の表面に反応成分との共存下で酸化・還元反応を生じる光反応性の半導体膜を設け、更にこの半導体膜の表面の一部に還元促進触媒金属を設けて、ここを還元反応サイトとし、他の部分を露出または酸化促進触媒を設けて、ここを酸化反応サイトとしたことを特徴とする光反応性薄膜状触媒。

(2) 基板が、可視または／および紫外光を透過可能な光透過性基板で形成されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光反応性薄膜状触媒。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

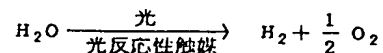
本発明は光エネルギーを利用して化学反応を起す半導体を膜状に形成し、その同一表面を酸化反応サイトと還元反応サイトとに分離した光

反応性薄膜状触媒に関するものである。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

一般に光エネルギーを用いて、触媒反応により化学エネルギーに変換させる光化学エネルギー変換は太陽光エネルギーの有効利用技術として近年注目されるようになってきた。このような光触媒反応を用いたエネルギー変換の利用法としては、例えば水からの水素製造など新エネルギーの製造分野を始めとして、シアン、PCB等の有害廃棄物の処理、あるいは光電極反応など多方面への応用が検討されている。

例えば水と、二酸化チタンのような光反応性触媒とを共存させた反応系において、太陽光を照射すると、次式



で示される水の分解が行われ、エネルギーとして有用な水素と、多方面で利用される酸素とに分解される。

このような光化学反応に使用される触媒とし

ては、半導体の微粉末を用い、これを反応溶液に懸濁させる方法と、半導体の単結晶、もしくは粉末の焼結体を反応溶液中に浸漬させる方法とが従来行われている。

しかしながら半導体の微粉末を懸濁させる場合、反応溶液中への均一な分散や反応後の回収などが困難であり実用上問題が多い。また単結晶を用いたものは高価であり、更に焼結体では原料となる粉末触媒が多量に必要となり、しかも光照射面が少なくなり反応効率が重量に比べて低いなどの欠点があった。

また、これら光反応性触媒は単一の半導体で構成すると、光照射により生成された電子と正孔とが再結合し易く、電荷分離効率が悪いため、有効に酸化・還元反応が進行しない。このため第1図に示すように、例えば半導体粒子1の表面に、白金のような還元促進触媒金属2と、二酸化ルテニウムのような酸化促進触媒3を担持させ、半導体粒子1の表面で生成された電子と正孔とを分離して夫々のサイトにおいて酸化反

- 3 -

とし、他の部分を露出または酸化促進触媒を設けて、ここを酸化反応サイトとし、半導体膜の同一表面上を、還元反応サイトと酸化反応サイトとに分離し、夫々の機能を分担させたことを特徴とするものである。

本発明において用いる基板としては、何れのものでも良いが、光を基板の裏面側から照射する場合には、半導体のバンドギャップよりも高いエネルギーの光を透過可能な物質が良く、例えば石英ガラス、硬質ガラス、あるいは軟質ガラスなどのガラス類が望ましい。

本発明において可視および/または紫外光の光照射により酸化・還元反応を生ずる半導体触媒としては、例えば  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$  などが挙げられる。またこの触媒となる半導体の薄膜形成方法としては、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法などにより基板の表面に堆積させて形成することができる。

また半導体膜の膜厚は、光の吸収係数、光励起

応と還元反応が促進されることが知られている（現代化学、118、52(1981)参照）。

しかしながら、半導体粒子1の表面に触媒を均一に担持させることは難しく、特に酸化・還元など夫々に対応した多成分の触媒を担持させることが困難であり、しかも触媒が多量に担持されると逆に光の吸収効率が低下するという問題点があった。

#### 〔発明の目的〕

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みなされたもので、膜状に形成して製造や取扱いを容易にして、広い面積での太陽光の吸収が可能であり、しかも少量の半導体と触媒を用いて、半導体膜の同一表面上を、還元と酸化の夫々の反応サイトに分離して反応効率を高めた光反応性薄膜状触媒を提供するものである。

#### 〔発明の概要〕

本発明は基板の表面に、光反応性の半導体膜を設け、更にこの半導体膜の表面の一部に還元促進触媒金属を設けて、ここを還元反応サイト

- 4 -

で半導体内部に生ずる電子あるいは正孔の寿命等に依存するが、 $10^{-2} \sim 10^2 \mu\text{m}$  程度の範囲が望ましい。

また本発明において用いる還元促進触媒金属としては例えば、白金、パラジウム、ニッケルなどの金属が挙げられ、また酸化促進触媒としては例えば二酸化ルテニウムが挙げられる。

またこれら触媒の半導体膜上への担持方法としては、例えば蒸着法、金属塩からの還元法、あるいは金属塩の熱処理法など種々の方法が可能である。また触媒を担持させる場合には、還元反応サイトと酸化反応サイトとを同一表面上に区分して形成するため、一方をマスクングして形成する必要がある。

次に還元促進触媒金属を担持させた構造のものについて第2図(A)および(B)を参照して説明する。

光透過性基板4の上に薄膜状の半導体膜5を設け、更にこの表面に正形状に等間隔で多数の還元促進触媒金属2を形成して、ここを還元

- 6 -

反応サイト6とし、半導体膜5の露出した部分を酸化反応サイト7としたものである。

このように形成された光反応性薄膜状触媒を目的とする反応成分溶液中に浸漬し、光透過性基板4の裏面側より、半導体のバンドギャップ以上のエネルギーを有する可視および/または紫外光8を照射する。照射された光8は光透過性基板4を透過して、半導体膜5に吸収され、この内部で電荷分離作用を起して、酸化反応性の高い正孔(h<sup>+</sup>)と、還元反応性の高い電子(e<sup>-</sup>)とを分離生成する。生成された電子は、還元促進触媒金属2により半導体膜5から引き抜かれ、反応成分と接触する表面で還元反応を生じる。また分離した正孔は半導体膜5の表面の露出した酸化反応サイト7で反応成分と接触して酸化反応が行なわれる。このように酸化反応と還元反応とを半導体膜5の同一表面上で、夫々分離して独立に行わせることにより、酸化・還元反応を効率良く進行させることができる。この作用を利用する反応としては、水の分解によ

- 7 -

溶解性の高い半導体を用いる場合に好適で、長期間に亘って安定して使用することができる。

なお、上記説明では、基板の裏面側より半導体膜に光を照射する場合について説明したが、前面側より照射する場合にも同様に適用することができる。

#### 〔発明の実施例〕

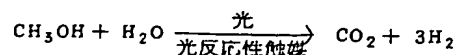
##### (実施例1)

厚さ1mm、大きさ30mm×30mmの石英基板4上に、高周波スパッタリング法で、厚さ1μmの二酸化チタンを設けて半導体膜5を形成した。次にこの表面を市松模様状にマスキングした後、酢酸を電子供与体として含む塩化白金酸(0.1mol/l)溶液から、超高压水銀ランプ(2kW)の光照射による光還元法を用いて、光照射を30時間行い、白金を0.8μmを第2図(A)および(B)に示すように担持させて、ここを還元反応サイト6とし、露出した半導体膜5の表面を酸化反応サイト7とした。

このようにして作製された光反応性薄膜状触

- 9 -

る酸素と水素の製造の他に、次式で示す水とメタノール系の反応溶液からの二酸化炭素と水素の製造などに適用することができる。



また還元促進触媒金属2と酸化促進触媒3とを同時に形成した構造としては、例えば第3図(A)および(B)に示すものがある。

これは光透過性基板4の上に半導体膜5を形成し、更にこの表面に還元促進触媒金属2と酸化促進触媒3とを市松模様状に形成して、還元反応サイト6と酸化反応サイト7とを分離したものである。

上記構造の光反応性薄膜状触媒は、電子による還元反応を還元促進触媒金属2の表面で進行させ、正孔による酸化反応を酸化促進触媒3の表面で進行させて効率良く反応を行わせることができる。また上記構造では、半導体膜5の表面が触媒層により覆われ、露出していないので、反応成分溶液との接触により、腐食性あるいは

- 8 -

媒を水とメタノール1:1の混合溶液中に浸漬し、キセノンショートアークランプ(500W)を用いて基板4の裏面側より半導体膜5に光照射した。

この結果、5時間の光照射により約18μmolの水素ガスの発生が認められた。

本発明と比較するために直径1μmの二酸化チタン粒子に白金を担持させ、これを基板の上に単相に敷き詰めたものを作製した。これに同一条件で光照射したところ、発生した水素ガスは約14μmolであり、本発明品は粒子状半導体を用いた場合に比べて、約29%反応効率が向上していることが確認された。

##### (実施例2)

上記実施例1と同様に石英基板4上に、スパッタリング法により厚さ1μmの二酸化チタンを設けて半導体膜5を形成した。次にこの表面にマスキング法を用いて白金と二酸化ルテニウムを1mm間隔で厚さ0.1μmでスパッタリングして第3図(A)および(B)に示すように市松模様状に還

- 10 -

元反応サイト6と酸化反応サイト7とを分離して形成した。

このように作製された光反応性薄膜状触媒を、水とメタノール1:1の混合溶液中に浸漬し、超高圧水銀ランプ(2kW)を用いて基板4の裏面側より、半導体膜5に光照射した。

この結果、3時間の光照射により約35  $\mu\text{mol}$ の水素ガスの発生が認められた。

また本発明と比較するために、直径1  $\mu\text{m}$ の二酸化チタン粒子の表面に、白金と二酸化ルテニウムを夫々担持させて第1図に示すように形成し、この半導体粒子を基板上に単相に敷き詰めたものを作製した。これに同一条件で光照射したところ、発生した水素ガスは約28  $\mu\text{mol}$ であり、本発明品はこれに比べて約25%反応効率が向上していることが確認された。

#### [発明の効果]

以上説明した如く、本発明に係る光反応性薄膜状触媒によれば、半導体を膜状に形成して、製造や取扱いを容易にして、広い面積での太陽

光の吸収利用を可能とし、しかも少量の半導体と反応促進触媒を用いて、半導体膜の同一表面を還元反応サイトと酸化反応サイトに分離することにより、夫々の機能を分担させて、反応効率を大幅に向上させることができるものである。

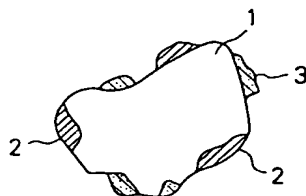
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は従来の微粒子状半導体触媒の表面に反応促進触媒を担持させた構造を示す模式図、第2図(A)は本発明の一実施例による光反応性薄膜状触媒の縦断面図、同図(B)はその平面図、第3図(A)は本発明の他の実施例による光反応性薄膜状触媒の縦断面図、同図(B)はその平面図である。

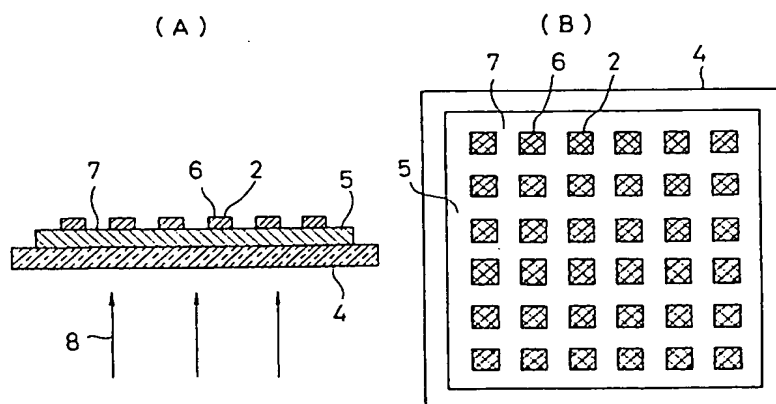
1…半導体粒子、2…還元促進触媒金属、3…酸化促進触媒、4…基板、5…半導体膜、6…還元反応サイト、7…酸化反応サイト、8…光。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

第 1 図

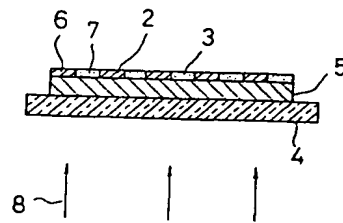


第 2 図



第 3 図

(A)



(B)

